

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-172154

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

(51)Int.Cl.

G03H 1/04

G03H 1/26

G11C 13/04

(21)Application number : 11-348002

(71)Applicant : LUCENT TECHNOL INC

(22)Date of filing : 07.12.1999

(72)Inventor : CHANDROSS EDWIN A  
RISA DAHL  
MARY ELLEN GARBIN-DONOGU  
HARRIS ALEXANDER LOWE  
PATEL SANJAY  
MARCIA LEE SHILLING  
SCHNOES MELINDA LAMONT  
PIERRE UIRUCHISU

(30)Priority

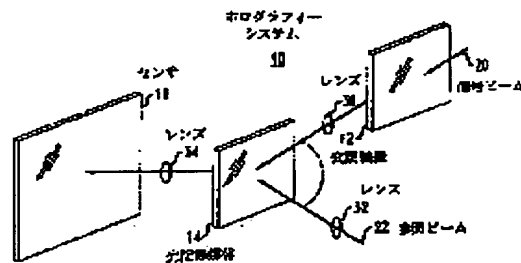
Priority number : 98 206441 Priority date : 07.12.1998 Priority country : US

## (54) RECORDING MEDIUM AND HOLOGRAPHIC PROCESS FOR FORMATION OF THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an improved recording medium in which a hologram shows desirable properties by including a fixing step to subject the recording medium to fixing after irradiation of light so as to allow the residual photopolymerizable component to react.

**SOLUTION:** A data image is stored to an optical medium 14 by the interference of coded signal beams 20 and reference beams 22. A hologram is produced by the interference, and the hologram is trapped in the medium as a pattern of variable refractive indices. While irradiating a matrix of the medium with light, one or more photopolymerizable components are polymerized, and then after irradiation, the medium is fixed to obtain the permanent hologram. By this method, different from a conventional medium containing a perforated matrix, Bragg detune caused during forming the hologram or Bragg detune due to the temp. change are small so that the life on the recording face of the recorded hologram or fidelity of recording can be improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The optical exposure step which is the step which carries out the optical exposure of the field where the record medium (14) which consists of a rigid matrix which has the pore which interconnected was chosen, consists of image-formation systems which said pore of said matrix becomes from the component in which one or more photopolymerization is possible, and brings about the polymerization of the component in which said one or more photopolymerization is possible so that said optical exposure may be formed without solvent processing of the hologram which can be read;

(b) The holography process characterized by consisting of a fixing step which performs fixing processing to said record medium after said optical exposure, and; in order to make the component which remains, and which can be photopolymerized react.

[Claim 2] The process of claim 1 characterized by said matrix consisting of pore which has about 10 - 50 percent by volume abbreviation, and which interconnected.

[Claim 3] The process of claim 1 that said matrix which consists of said image formation systems is characterized by showing low light scattering before and after said optical exposure.

[Claim 4] the area of the front face of said matrix -- at least -- 6.4516cm<sup>2</sup> it is -- process of claim 1 characterized by things.

[Claim 5] The process of claim 1 characterized by said matrix having the thickness of at least 200 micrometers.

[Claim 6] The process of claim 5 characterized by said matrix having the thickness of at least 500 micrometers.

[Claim 7] The process of claim 1 characterized by the component in which at least one photopolymerization is possible being a component of an acrylate system.

[Claim 8] The process of claim 7 characterized by the component which can photopolymerize said acrylate system consisting of a basic component of a polyether.

[Claim 9] The process of claim 8 characterized by the component which can photopolymerize said acrylate system consisting of Pori (ethylene glycol) oligomer diacrylate.

[Claim 10] The process of claim 9 that said image formation system is further characterized by consisting of a JI (ethylene glycol) ethyl ether acrylate monomer.

[Claim 11] The process of claim 1 characterized by forming a multiplex hologram of said optical exposure.

[Claim 12] The process of claim 1 characterized by performing said fixing step by flood curing.

[Claim 13] (A) The record medium characterized by what the polymerization of the component in which said one or more photopolymerization is possible is brought about for so that it may be the rigid matrix which has the pore which interconnected, it may consist of rigid-matrix; which consists of image formation systems which said pore of said matrix becomes from the component in which one or more photopolymerization is possible and the hologram which can be read may be formed without solvent processing at the time of the optical exposure of said matrix (14).

[Claim 14] The medium of claim 13 characterized by said matrix consisting of pore which has about 10 - 50 percent by volume abbreviation, and which interconnected.

[Claim 15] The medium of claim 13 characterized by performing the fixing step which performs fixing processing in order to form being lasting and the hologram which can be read after said optical exposure.

[Claim 16] The medium of claim 15 characterized by performing said fixing step by flood curing.

[Claim 17] The medium of claim 13 by which said matrix is characterized by showing low light scattering before and after said optical exposure.

[Claim 18] the area of the front face of said matrix -- at least -- 6.4516cm<sup>2</sup> it is -- medium of claim 13

characterized by things.

[Claim 19] The medium of claim 13 characterized by said matrix having the thickness of at least 200 micrometers.

[Claim 20] The medium of claim 19 characterized by said matrix having the thickness of at least 500 micrometers.

[Claim 21] The medium of claim 13 characterized by the component in which at least one photopolymerization is possible being a component of an acrylate system.

[Claim 22] The medium of claim 21 characterized by the component which can photopolymerize said acrylate system consisting of a basic component of a polyether.

[Claim 23] The medium of claim 22 characterized by the component which can photopolymerize said acrylate system consisting of Pori (ethylene glycol) oligomer diacrylate.

[Claim 24] The medium of claim 23 by which said image formation system is further characterized by consisting of a JI (ethylene glycol) ethyl ether acrylate monomer.

[Claim 25] said medium -- further -- (B) -- the medium of claim 13 characterized by what it consists of the 1st sheet and 2nd sheet; which are located on the 1st front face of said matrix, and the 2nd front face, respectively, and said 1st and 2nd sheets are formed for from the ingredient chosen from from among glass and plastics.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Field of the Invention]** About a holography record medium, in detail, this invention is used for a holography storage system, and relates to a useful medium, an optical filter, or a medium useful as a component like beam \*\*\*\*\*.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In development of an information storage device and an approach, increase of storage capacity is always searched for. As an end of this development, the so-called storage system, especially so-called holography system of a page method have been suggested as what is replaced with the conventional storage. The storage system of a page method is accompanied by storage and read-out of display \*\* in the page of data. Generally, it is the two-dimensional array (array) of the area where record light is dark and transparent. It passes and memorizes to a three dimension in a storage as a pattern which has the refractive index from which a holography system changes the holography display of these pages.

**[0003]** About a holography system, it is reference (D.Psaltis et al. and "Holographic Memories" Scientific American and November 1995). It is stated roughly. One of the holography store methods is phase correlation multiplex holography, and it is an United States patent (U. S. Patent No. 5,719,691 issued February 17, 1998) about this. It is stated.

**[0004]** Drawing 1 shows the basic component of the holography system 10. A system 10 has a modulator 12, an optical recording medium 14, and a sensor 16. If a modulator 12 is equipment which can display data by two-dimensional optically, what kind of equipment is sufficient as it. A modulator 12 is the space optical modulator generally attached in the encoder which carries out the coding input of the data at a modulator. Based on coding, a modulator 12 makes pass it alternatively or prevents the signal beam 20 which passes a modulator 12.

**[0005]** Thus, the signal beam 20 is encoded by the data image. A data image is memorized by making the encoded signal beam interfere with a reference beam 22 in the part of the optical storage 14 top or the interior. An interference pattern (or hologram) is generated by this interference, and this hologram is captured in a medium 14 as a pattern of a refractive index which changes, for example.

**[0006]** It is possible by changing the include angle of a reference beam 22, wavelength, or a phase to memorize a part of to memorize two or more holography images (hologram) to one place and/or two or more holograms in the overlapping locations. In that case, it depends on each reference beam [ which is changed ] to be used. Generally, the signal beam 20 passes a lens 30, before intersecting a reference beam 22 within a medium 14. A reference beam 22 can pass a lens 32 before this decussation.

**[0007]** If data are memorized in a medium 14, this data can be taken out by making a reference beam 22 intersect a medium 14 with the same include angle as the time of a reference beam 22 being turned at the time of a data storage, wavelength, or a phase (based on the used multiplex system).

**[0008]** The reconstructed data pass a lens 34 and are detected by the sensor 16. A sensor 16 is charge coupled devices or an active pixel sensor. Generally a sensor 16 is attached in the equipment which decrypts data. It is possible to use a volume hologram as the passive optical element device, for example, the optical filter, or beam \*\*\*\*\* for controlling or changing the light turned to a medium.

**[0009]** The capacity of such a hologram storage system receives constraint with a storage partially. The lithium niobate which carried out impurity addition of the iron has been used as a storage for the purpose of the research between many years. However, lithium niobate is expensive and its sensibility is bad (1J/cm<sup>2</sup>). Refractive-index contrast (contrast value) shows a destructive read-out property comparatively low (deltan is about 10<sup>-4</sup>) (namely, an image is destroyed at the time of read-out). Therefore, another medium has been

called for especially in the field of a photosensitive polymer film.

[0010] About this, it is reference (Selected Papers on Holographic Recording, H.J.Bjelkagen, ed., SPIE Press, and Vol. MS 130 (1996)). Please refer to. The ingredient stated to these collected works is an image formation system (photoimageable system) which has a liquid monomer ingredient (optical activity (photoactive) monomer) and a photopolymerization initiator (photoinitiator) (the polymerization of a monomer is promoted at the time of exposure) generally. It contains and an image formation system is located in exposure inside a quite inactive organic polymer host matrix (host base material) in this case.

[0011] In case information is written in into a medium by exposure by optical exposure in the selected area, the monomer of the exposed area carries out a polymerization. By the fall of the monomer concentration produced by having brought about the polymerization, a monomer is spread to the field exposed from the unexposed area where a medium ingredient is dark. From a polymerization and the concentration gradient as the result, change of a refractive index arises and the hologram showing data is formed.

[0012] Generally, an image formation system receives fixing processing from it by flood curing exposure (flood light is used), and the photosensitivity which remains in a medium is destroyed (please refer to reference ("Organic Photochemical Refractive Index Image Recording Systems" in "Advanced in Photochemistry, "Vol.12, and John Wiley & Sons (1980)) about the further description of a recording mechanism).

[0013] This kind of most holography systems are acrylate ester (acrylate esters). Photopolymerization of a free radical (free-radical) light activity monomer [ like ] (photopolymerization) It is based. For example, United States patent application (U. S. patent application serial no. 08/698,142) Please refer to.

[0014] Although a result with these optical useful polymer systems is obtained, a dimension changes with the contraction produced by the polymerization of an optical activity monomer. Change of a dimension is produced also by thermal expansion (the general coefficients of linear thermal expansion of these optical polymer systems are about 100 - about 300 ppm/[degree ] C). Although these dimensional changes are small, the recorded holography diffraction grating will be made distorted, the fidelity of data playback will deteriorate, and the data density which can support a polymer by that cause will be restrained.

[0015] (One of the concrete troubles produced in a dimensional change is Bragg detuning (Bragg detuning), and this is a gap of the Bragg angle of a plane wave volume holography diffraction grating.) Generally, the magnitude of Bragg detuning becomes settled with extent of the rotation which must rotate a reference beam from the original record location, in order to acquire the maximum diffraction efficiency from a hologram.

[0016] The experiment by the perforated glass matrix (base material) containing an image formation system has been conducted as a result of the attempt for conquering these dimensional changes. For example, please refer to an United States patent (U. S. Patents Nos. 4,842,968 and 4,187,111) and the following reference.

[0017] (Reference name:) [ V.I. Sukhanov et al. and "Sol-Gel Porous Glass as Holographic Medium and" [Journal of Sol-Gel Science and Technology] and Vol. 8, 1111; (1997) S.A. Kuchinskii and "Principles of hologram formation in capillary composites", [Opt. Spectrosc.], Vol. 72, No. 3, and 383 (1993); S.A. Kuchinskii, "The Principles of Hologram Formation in Capillary Composites", [Laser Physics], Vol. 3, No. 6, and 1114; (1993)

[0018] It Sukhanov(s). reference name (\*\*): -- V.I. -- "Heterogeneous recording media and" [Three-Dimensional Holography: Science, Culture and Education], SPIE Vol. 1238 and 226 (1989); V.I. Sukhanov, "Porous glass as a storage medium and" [Optica Applicata], Vol. XXIV and No. 1-2, 13; (1994) and J.E. Ludman et al. and "Very thick holographic nonspatial filtering of laser beams", [Opt. Eng.], Vol. 36, No. 6, and 1700 (1997)

[0019] For example, United States patent (U. S. Patent No. 4,842,968) The process which a perforated glass matrix is then dipped into an image formation system, and an image formation system diffuses into the pore of the open condition of a matrix by this is indicated. In this case, it is unexposed [ of an image formation system ] after exposure, namely, the part by which a polymerization is not carried out must be removed from pore using a solvent. Another ingredient with which the refractive-index contrast to desire is generally acquired is introduced in the vacant pore. After passing through these steps, the hologram which can be read is formed for the first time.

[0020] (Although the first exposure step had contributed to formation of the latent image inside the medium based on such a conventional matrix, this latent image was not able to be read in un-destroying with the light of the same wavelength as what was used at the time of record processing.) That is, a reference beam was not able to be used for read-out. Therefore, it was not considered that the hologram was formed. In this specification, the pattern which can be read in un-destroying is expressed in the light of the same wavelength as what was used at the time of record processing as "the hologram which can be read".

[0021] although the medium of the thickness which desirable rigidity and the integrity in a structure side are acquired, and is comparatively thick, for example, exceeds 1mm is formed in a glass matrix -- the above-mentioned United States patent (U. S. Patent No.4,842,968) \*\*\*\* -- it is described that the record medium based on such a matrix has faults various by the practical aspect.

[0022] In order to obtain the hologram which can be read, it is necessary to perform the complicated chemical treatment which used the solvent and to specifically remove having existing reacted or unreacted \*\*\*\*\* after exposure. These chemical treatments tend to produce in an ingredient the non-homogeneity which is not desirable from the field of commercial convenience the top which is not desirable.

[0023] Furthermore, the conventional research on a perforated glass matrix did not have a real proof lever again about possibility of having put the focus on record of a single hologram generally, and recording a multiplex hologram (multiple holograms). For example, the conventional research did not show extent of Bragg detuning produced at the time of read-out of the recorded multiplex hologram.

[0024]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, extent in which it is possible, the amelioration in the holography ingredient based on a rigid matrix, for example, permission, is expected development of the medium which can memorize the multiplex hologram which does not require any chemical treatments after an exposure as an important point small [ Bragg detuning level ].

[0025]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the amelioration record medium which has a rigid perforation matrix (base material) containing an image formation system. Unlike the conventional medium including a perforated matrix, according to this invention, the hologram which can be read can be formed in a medium, without needing the solvent processing step following information writing. It does not have a small deer very much that the usefulness of a hologram which did not pass over Bragg detuning produced by the polymerization and/or diffusion at the time of formation of the hologram according to individual on very small level, for example, was recorded previously changes because of the rigidity of a matrix.

[0026] Bragg detuning brought about from temperature fluctuation cannot but be the level of a very small value similarly. An improvement of the life in the recording surface of the recorded hologram, an improvement of the fidelity of read-out, and the improvement of an optical element device like beam \*\*\*\*\* are obtained by this.

[0027] In addition, the matrix containing an image formation system has low light scattering generally shown before hologram formation and as the list after formation in the fixing step following this. Since a noise arises at the time of read-out and the fidelity of data playback is reduced by the scattered light at it, it is not desirable, but if light scattering is low, the level of this noise will decrease.

[0028] In addition, it means that the matrix to which "rigidity" has an image formation system in the pore shows the Bragg gap absolute value (absolute Bragg shift) of less than 0.1 degrees about all the less than 25-degree plane wave diffraction gratings that have a diffraction-grating tilt angle absolutely. Measurement of a gap records a weak hologram (less than 0.01% of diffraction efficiency) on the medium of a null, and is performed by measuring the relative rotation by a hologram's [ as opposed to / extinguish all mostly and / the original record location ] Bragg angle of the group who remains in an image formation system and in whom a polymerization is possible.

[0029] The configuration of the experiment used for measurement of the Bragg gap by this method is reference (L.Dharet al., "Temperature-induced changes in photopolymer volume holograms" [Applied Physics Letters], Vol.73, No.10, and 1337 (1998)). It is indicated. A diffraction-grating tilt angle is defined by (90-phi). In addition, the definition of phi is the same as the definition of description in the above-mentioned reference (L. Dhar et al.).

[0030] "Rigidity" expresses further that the absolute value of the Bragg angle fluctuation accompanying a temperature change is under 0.006-degree[/degree ] C about all the less than 25-degree plane wave diffraction gratings that have a diffraction-grating tilt angle absolutely. "Solvent processing" means physical or introducing [ of an image formation system ] one or more liquid reagents in a perforated matrix after installation of an image formation system, in order to bring about change of chemical property.

[0031] The Rayleigh ratio at the time of 90-degree light scattering of the wavelength used for hologram formation with "low light scattering" (R90deg) It expresses that it is about  $7 \times 10$  to less than three. "Rayleigh ratio (Rtheta)" When it is the property of the conventional known and a medium is irradiated by the light by which unit strength is not polarization-ized, it is an include angle theta (theta) by unit volume. It defines as a value per steradian of the energy scattered on a direction.

[0032] About this definition, reference (M.Kerker, [The Scattering of Light and Other Electromagnetic

Radiation], Academic Press, 1969, 38) has description. The Rayleigh ratio (Rayleigh ratio) is obtained by contrast with the energy generally scattered about with the criteria ingredient which has the known Rayleigh ratio.

[0033] A matrix is perforated glass which contains generally the pore (or open condition) in which about 10 - 50 percent by volume abbreviation interconnected. A general numeric value is the pore in which about 30 percents by volume interconnected. When pore interconnects, installation of an image formation system is attained over the whole ingredient of a matrix, and diffusion between pores is attained. As long as it has the property in which the matrix by which internal restoration was carried out is permissible, porous level, the size of pore, and the thickness of a matrix can be sharply changed by the matrix material and the image formation system.

[0034] The area (namely, area of a top face or an inferior surface of tongue) of the front face of a matrix is 2 at least 6.4516cm generally (1 square inch), and, generally the thickness of a matrix is at least 500 micrometers as at least 200 micrometers and an option (alternative of arbitration).

[0035] Including one or more the component in which a polymerization is possible, for example, an optical activity monomer, and oligomer, these components induce an optical exposure and an image formation system forms a hologram. In order to make various functions perform as an option, an additive is included in an image formation system. These are for example, a photopolymerization initiator, a diffusion accelerator (diffusion agents), other additional oligomer, or a polymer ingredient. If the viscosity in an image formation system (coefficient of viscosity) is low, the process of pore restoration will become easy.

[0036] The image formation system which the matrix of rigid perforated silica glass is used and is contained in this matrix in one example of this invention is Pori (ethylene glycol) diacrylate oligomer (poly (ethyleneglycol) diacrylate oligomer). And JI (ethylene glycol) ethyl ether acrylate monomer (di (ethyleneglycol) ethyl ether acrylate monomer) It has and a photopolymerization initiator is also included.

[0037] The matrix containing this image formation system is inserted between two slide glass, exposure front-heat-treats (precured) and the polymerization of a part of oligomer and/or monomer is carried out. this -- then, in order to extinguish the component group who remains in order that a multiplex hologram may be written in by for example, include-angle multiplexing in a medium and may fix a hologram and in whom a polymerization is possible, flood curing (stabilizing treatment by flood light) is performed.

[0038] Now, reading of a hologram becomes possible about solvent processing at \*\*\*\*\*, and Bragg detuning is also seen whether be slight.

[0039] Therefore, it consists of a rigid matrix containing an image formation system by this invention, and solvent processing can be formed in the interior, a multiplex hologram can be formed in \*\*\*\*\*, and the improved record medium as these holograms show a desirable property to is obtained.

[0040]

[Embodiment of the Invention] According to this invention, a record medium consists of a rigid perforation matrix which has the pore containing an image formation system. It does not have a small deer very much that the usefulness of the hologram which does not pass over Bragg detuning produced by the polymerization and/or diffusion at the time of formation of the hologram according to individual on very small level, for example, has been recorded before changes because of the rigidity of a matrix. Bragg detuning brought about from temperature fluctuation cannot but be the level of a very small value similarly. Moreover, since light scattering which also shows the matrix containing an image formation system before hologram formation and as the list after formation in the fixing step following this is low, it is advantageous.

[0041] A matrix contains generally the pore in which about 10 - 50 percent by volume abbreviation interconnected. A general numeric value is the pore in which about 30 percents by volume interconnected. When pore interconnects, installation of an image formation system is attained over the whole ingredient of a matrix, and diffusion between pores is attained. As long as it has the property in which the matrix by which internal restoration was carried out is permissible, volume [ of pore ] %, the size of pore, and the thickness of a matrix can be sharply changed by the matrix material and the image formation system.

[0042] The area (namely, area of a top face or an inferior surface of tongue) of the front face of a matrix is 2 at least 6.4516cm generally. Generally the thickness of a matrix is at least 500 micrometers as at least 200 micrometers and an option.

[0043] Generally, a matrix is perforated glass. The perforated glass suitable for this invention is reference (Vol[ T.Elmer, "Porous and Reconstructed Glasses," [Engineered Materials Handbook, and ].4: Ceramics and Glasses], ASM International, 427, 1992) roughly. It is stated. one of the useful matrix materials -- Corning, Inc. (Corning Glass) from -- glass (trade name: BAIKORU (Vycor)) which can come to hand it is .

Other ingredients in which the porosity to desire, rigidity, and a light-scattering property are shown fit this. [0044] Various surface preparations and processings are possible about the front face of a matrix. Although it is easy to find moisture on the surface of a matrix material on the perforated glass received from the glass contractor, this moisture is removable by desiccation.

[0045] And in order to prevent that moisture returns on the surface of a matrix, the front face of a matrix material can be made into hydrophobicity by SHIRIRESHON processing (silylation) etc. (the example of reference reference: E.P.Plueddemann, [Silane Coupling Agents], and Plenum Press (1991)). About other processings which prevent the interference to the polymerization in an image formation system, or decrease, it is clear to this contractor of this technical field.

[0046] An image formation system also contains additives, such as an others and photopolymerization initiator, a diffusion accelerator or other additional oligomer, or a polymer ingredient, including one or more the component which can be photopolymerized, for example, an optical activity monomer, and oligomer. [ these ] If the viscosity in an image formation system is low, the process of pore restoration will become easy. however -- while consideration should be paid to the viscosity of an image formation system -- a main interest -- it should set -- it is an overall holography property.

[0047] The components which can be photopolymerized are one or more the monomers and/or oligomer which can receive the polymerization started with light in which a hologram is formed.

[0048] Radical reaction (free-radical reaction) The optical activity monomer which carries out a polymerization is suitable for this generally, and although the molecule containing acrylate, methacrylate (methacrylate), styrene, permutation styrene, vinyl naphthalene, permutation vinyl naphthalene, and an ethylene unsaturated compound like other activity vinyl derivatives is contained in this class, it is not restricted to this. Maleate (maleate) A pair of combination copolymerizable at a free radical like mixing with vinyl ether (pair system) It is suitable.

[0049] Since the component in which this photopolymerization is possible is an acrylate system (acrylate-based), it is advantageous, and it is also advantageous to use a polyether as a basic component (backbone). As two examples of the component of such an acrylate system, there are Pori (ethylene glycol) diacrylate oligomer (poly (ethyleneglycol) diacrylate oligomer) and a JI (ethylene glycol) ethyl ether acrylate monomer (di (ethyleneglycol) ethyl ether acrylate monomer).

[0050] It is found out that an image formation system including mixing with this oligomer and monomer is useful. It is low Tg by the basic component of a comparatively supple polyether. It is obtained and it is believed that this contributes to easy-ization of diffusion as stated above. This mixing shows again comparatively low viscosity, and this makes restoration of the pore of a matrix easy. It is expected that other oligomer and monomers which have a similar property will also be similarly useful in this invention.

[0051] In addition to an optical activity monomer, generally, an image formation system contains a photopolymerization initiator. A photopolymerization initiator avoids that start the polymerization for photopolymerization good Yoshinari chemically, and the polymerization by light is directly needed at the time of a comparatively low record light of level, and the exposure through which it passes. A photopolymerization initiator will offer the source of the matter which generally serves as a kind which starts this specific polymerization for photopolymerization good Yoshinari. Generally, a desirable result will be obtained if 0.1 - 5% of the weight of a photopolymerization initiator is included on the basis of the weight of an image formation system.

[0052] The various photopolymerization initiators known and marketed by this contractor of this technical field are suitable for use by this invention. It is advantageous if the photopolymerization initiator which senses the light of the visible region of an optical spectrum is used. The especially conventional source of laser, for example, Ar<sup>+</sup>, They are helium-Ne laser (633nm) and Kr<sup>+</sup> to the blue glow of laser (458,488,514nm) and helium-Cd laser (442nm) and green light, the green light of a frequency 2 multiplication YAG laser (532nm), and a list. What is sensed for the red light of laser (647 and 676nm) is good.

[0053] One of the advantageous things by the photopolymerization initiator of a free radical A screw (eta-5-2, 4-SHIKUTO pentadiene-1-root) Bis[2-6-difluoro-3-(1H-pyro 1-root) phenyl] titanium () [ bis(eta-5-2 4-cyclopentadien-1-yl) bis[2, ] [ 6-difluoro-3-] (1 H-pyrro-1-yl) By phenyl]titanium, it is marketed under the name of CGI-784 from the tibia company (Ciba Specialty Chemicals).

[0054] The free radical and photopolymerization initiator of a color hydrogen donor system (dye-hydrogen donor systems) are also usable. As an example of the color for which are suitable, it is eosine (eosin), Rose bengal (rose bengal), Erythrosine (erythrosine), And there is a methylene blue (methylene blue) and there is tertiary amine (tertiary amine) like n-methyl diethanolamine (n-methyl diethanol amine) as a suitable



hydrogen donor.

[0055] The optical active ingredient designed so that other additives, for example, the inactive diffusion accelerator which has a low comparatively high or refractive index, or refractive-index contrast might be improved is also usable in an image formation system. However, these additives may carry out different actuation by the medium of this invention in contrast with the conventional photopolymerization medium from the original property of a perforated matrix. It is possible to define the actual effectiveness of these additives by the sample for adjustment (specimen) which can be created easily.

[0056] If based on the guide stated to this specification, it is possible to create the sample for adjustment and to define whether the rigidity which the component in an image formation system is the combination of whether it has the specific property to desire, which matrix, and which image formation system, and was described above, and the lowness of light scattering are obtained. The factor (factor) about selection of the ingredient with which light scattering becomes low is shown in the example 1 of an experiment described below.

[0057] It is possible to arrange an image formation system by the conventional technique into the pore of a matrix. Generally, a matrix is soaked in an image formation system, and it dips sufficient time so that pore can fully be filled up. Under the present circumstances, it is advantageous to carry out by the uniform method covering the whole thickness of a matrix. Roughly, pore is mostly filled up with an image formation system. It is important in order that fully filling up pore may maintain to the low which can permit light scattering.

[0058] Since a polymerization is accompanied by contraction, if an optical exposure is carried out at the matrix which is not enough, isolation space or an opening will be formed and, specifically, this will bring about the increment in light scattering within a matrix. Moreover, the vacuum filling technique can also be used. In that case, after putting a matrix on the bottom of a vacuum and extracting air, a matrix is directly soaked in an image formation system, without putting to atmospheric pressure. The increment in a filling factor is expectable with such vacuum filling. Adjustment operation is easy and it is possible to define the suitable time amount which restoration of extent to desire takes to this.

[0059] Generally, it is inserted between glass [ of two sheets ], or the sheet made from plastics, and the optical quality of the whole medium is held by this, and the matrix containing an image formation system can decrease inhibition by the oxygen of the polymerization on the front face of a matrix. A sheet can be made to hold using the equipment which has mounting (base for loading), for example, a vacuum chuck. These mountings can be answered and adjusted to change of the parallelism of a substrate (sheet), and/or spacing.

[0060] In such equipment, the monitor of the parallelism of a substrate can be carried out in the real time using the usual interference use technique, and required adjustment can be performed in the process of curing. Such technique is stated to for example, United States patent application (U. S. patent application serial no.08/867,563). It is also possible to place a packing material between the sheets of the front face of a matrix, these glass, or plastics. In this case, a packing material is chosen so that desirable optical property like optical flat nature may be maintained.

[0061] As an option, in order to carry out the polymerization of [ for photopolymerization good Yoshinari / a part of / of an image formation system ], a front curing treatment is performed. For example, when it measures by technique like near infrared ray spectroscopy to the image formation system which contains a JI (ethylene glycol) ethyl ether acrylate monomer, two parts for photopolymerization good Yoshinari, i.e., Pori (ethylene glycol) oligomer diacrylate, and, by the weight ratio of 3:2, generally a front curing treatment (namely, polymerization) to which the larger part for photopolymerization good Yoshinari than 70% reacts is performed.

[0062] Such a front curing treatment can be carried out by an approach like a throat before, for example, the approach using the mercury-vapor lamp which performed suitable spectrum filter processing.

[0063] The medium of this invention is it and can be used for storage storing of a hologram [ as / in the system described above ]. Generally, fixing processing of the hologram is carried out into a medium after forming in a medium the hologram which can be read. In order that this fixing processing may extinguish any polymerization possible component groups who remain, for example, it is performed by flood curing (stabilizing treatment by flood light), and, thereby, being lasting and the hologram which can be read are formed (it means that there is almost no optical photosensitivity which remains in a medium that it is lasting).

[0064] The hologram based on this invention is a hologram formed in order to offer the passive optical element device which controls or changes the light turned to the hologram. As such an example of a

holography application optical element device, there are a beam filter, beam \*\*\*\*\* or a beam deflection machine, and an optical coupler (the example of reference reference: L.Solyman and D.Cooke, [Volume Holography and Volume Gratings], Academic Press, and 315-327 (1981)).

[0065] A beam filter separates the part which makes other parts and a certain specific include angles of a beam, and progresses by a part of incidence laser beam. The inside of a hologram is gone on, without deflecting the light which it is possible to diffract alternatively the light in alignment with a specific incident angle, and specifically meets other include angles with the thick Bragg selectivity of a transmission hologram (the example of reference reference: J.E.Ludman et al., "Very thick holographic nonspatial filtering of laser beams" [Optical Engineering], Vol.36, No.6, and 1700 (1997)).

[0066] Beam \*\*\*\*\* is a hologram which deflects the light which carries out incidence by the Bragg angle. Generally an optical coupler is the combination of the beam deflection machine which \*\*\*\* light from the source to a target. These holography application optical element devices are manufactured by carrying out image formation of a certain specific optical interference pattern into a record medium, as stated above. Since there is an inclination for distortion of a record medium to reduce the engine performance of an optical element device, according to the rigid medium of this invention, the optical element device which has a desirable property is obtained.

[0067] Hereafter, this invention is further solved by the example of an experiment. In addition, these examples of an experiment aim at instantiation.

[0068] [Explanation about light scattering]

(Example 1 of an experiment) From Corning, Inc. (Corning Glass), the perforated glass sample (trade name: BAIKORU 7930 (Vycor)) by which clarification processing was beforehand carried out in the process given in the product information sheet (PI-VPG -91) of the company came to hand. These samples were cylindrical shapes with an outline diameter [ of 1 cm ], and a die length of 1.5cm. According to product specification, this glass had the call pore diameter of 40A, the pore size distribution of \*\*3A, and about 30% of interconnect porosity. The special means which prevent absorption of the contamination from surrounding atmospheric air were not taken, a sample is a tint slightly appropriate for yellow, and it was shown that there is some contamination absorption.

[0069] It filled up with seven different liquids which has a refractive index over the refractive index 1.458 of BAIKORU as shown in Table 1 at a sample (refer to the above-mentioned reference (T.Elmer, "Porous and Reconstructed Glasses")). The time amount taken to fill up a sample with a liquid depended on the viscosity of a liquid, the wettability of the glass inner surface with a liquid, and the fusibility of the air into a liquid, and it went over it from several hours on several (the fusibility of air is related because it is required for air to melt in a liquid under capillary pressure, and not to remain in internal pore volume).

[0070] The light source for a dispersion experiment was the Ar ion laser ( $\lambda = 488\text{nm}$ ) of 10mW of incidence power. The scattered lights were collected at the include angle of 90 degrees using the photomultiplier tube. Since spatial fluctuation of these samples is far smaller than the wavelength of light, dispersion is isotropy. Means to avoid the spurious stray reflection and dispersion from a cell wall were taken. In order to remove the fluorescence which an impurity emits, 488nm filter was placed before \*\*\*\*\* optical system. The toluene sample which carried out filtering was measured as a criteria object. Moreover, conversion for the absolute value of a measurement value was performed in optical strength using the Rayleigh ratio of known toluene, and  $18.4 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ .

[0071]

[Table 1]

A sample A refractive index The Rayleigh ratio Were collected by optical system. (with 488nm) ( $\text{cm}^{-1}$ ) The fraction of the scattered light ----- In BAIKORU  
 1.338 2.43E-03 E-3.60 05 water ----- In BAIKORU  
 1.403 4.11E-04 E-6.08 06 octane ----- To the inside  
 of BAIKORU 1.4299.29E-05 E-1.37 06 cyclohexane -----  
 ----- In BAIKORU 1.464 1.43E-04 E-2.12 06 carbon tetrachloride -----  
 ----- In BAIKORU 1.499 6.61E-04 E-9.78 06 toluene -----  
 ----- It is 1.573 in BAIKORU. 2.50E-03 3.70E-05 benzyl benzoate -----  
 ----- To the inside of BAIKORU 1.669 8.56E-03 1.27E-04 phenyl  
 naphthalene ----- Toluene Unknown 1.84E-05  
 2.72E-07 ----- [0072] A square mark shows the data

of Table 1 to drawing 2 . In addition, the following formula is sufficient as the data of Table 1, and they are expressed.

$R=R_0(n_{\text{vycor}}-n_{\text{liquid}})^2+RB$  -- here --  $n_{\text{vycor}}$  BAIKORU (Vycor) The adaptation value over a refractive index, and  $R_0$  The fixed amplitude and  $RB$  It is a small background value.

[0073] the best fit value over these parameters --  $n_{\text{vycor}}=1.437$  and  $R=0.179$  and  $RB=5.4 \times 10^{-5}$  it is. A continuous line connects and shows the Rayleigh ratio which used and calculated these parameters to drawing 2 using a diamond mold mark.

[0074] [Explanation of holography]

(The experiment approach)

(Image formation system) an image formation system -- Aldrich (Aldrich) from -- the JI (ethylene glycol) ethyl ether acrylate monomer which came to hand from Aldrich as well as the Pori (ethylene glycol) oligomer diacrylate which came to hand, and which has the average  $M_n$  of about 575 was included by the weight ratio 3:2 of an oligomer:monomer, and the visible photopolymerization initiator (trade name CGI-784) which came to hand from the Tiba company (above) further was included 1% of the weight. This image formation system showed the viscosity of 0.17P (\*\*10%) in a shear-rate (shear rate) 100 round-trip second (reciprocal seconds) and 25-degreeC.

[0075] (Sample preparation) Perforated glass is glass (trade name: BAIKORU 7930 (Vycor)) which came to hand from Corning, Inc. (Corning Glass), and had the call pore diameter of 40A, the pore size distribution of \*\*3A, and about 30% of interconnect porosity (based on the bill of material). Size is 10.16cmx10.16cmx0.15875cm (4"x4"x1/16"), grinding of these glass sheets was carried out before etching of pore, and it was ground (refer to the above-mentioned reference (T.Elmer, "Porous and Reconstructed Glasses")).

[0076] The glass sheet was cut by the split of about 1.016cm (0.4") angle, and was used, without performing clarification processing. From it, these pieces of glass were dipped in the image formation system for at least two weeks so that nearly perfect and homogeneity might be filled up with pore covering the whole thickness of glass. From it, the piece of glass with which it filled up was placed on the glass microscope slide, and was covered by the piece of microscope covering.

[0077] These media are about 10 mW/cm<sup>2</sup> at two or more wavelength longer than 530nm from it. By exposure by the mercury-vapor lamp by which filtering was carried out so that light might be transmitted, the front curing treatment was performed to the range exceeding 70% (extent of curing was measured by the technique of near infrared ray spectroscopy).

[0078] Frequency redoubling Nd according [ the light source for record ] to diode excitation: (Record by holography) It was that from which 532nm light is obtained by the YAG laser. Filtering of this light was carried out spatially, collimation (parallel-izing) processing was carried out, and the plane wave beam was obtained. This light was divided by the half-wave plate and the polarization beam splitter between two arms of an interferometer. These divided beams crossed at the recording surface and the include angle of 44 degrees (sample external surface). A hologram rotates a sample, carried out include-angle multiplexing and made it record.

[0079] After record of a hologram, in order that a sample may extinguish the unreacted seed component (a part for photopolymerization good Yoshinari) which remains, the flood curing treatment of it is carried out with the xenon lamp by which filtering was carried out so that light might be transmitted by long wave length rather than 530nm. The hologram was read by recording the intensity of light diffracted and transmitted by the arm of another side, preventing one arm of an interference system and rotating a sample (the rotational angle of rotation per step was 0.003 degrees).

[0080] The diffraction efficiency of a hologram is [0081] calculated by having taken the ratio to the sum of the intensity of light which the diffracted intensity of light was diffracted and was transmitted. (Example 2 of an experiment) In order to measure a dynamic range, the include angle from -25 degrees of sample angles to 25 degrees and include-angle spacing of 2 degrees were used, and 26 holograms carried out include-angle multiplexing, and were recorded. A sample angle is defined as an include angle between a sample, the line which makes a right angle, and two bisectrices of a record arm (include-angle spacing between record arms was measured in air, and was 44 degrees). The include-angle scan (distribution according to include angle) of the diffraction efficiency of these 26 holograms is shown in drawing 3 (A).

[0082] It is the coupled wave theory of Kogelnik (H.Kogelnik, "Couple Wave Theory for Thick Hologram Gratings," [The Bell System Technical Journal] Vol.48, No.9, and 2909 (1969)) about the enlarged drawing of a Bragg peak (Bragg peak) recorded on drawing 3 (B) at 1 degree of sample angles. Contrast with the best fit value to these used data shows.

[0083] About these data, the operating wavelength at the time of record and reading was used for the known refractive index of this ingredient, include-angle spacing between record arms, the sample angle, and the

list, and adaptation-ization was performed by the formula (43) of the above-mentioned reference. In order to have acquired the best fit value to data, only the numeric value of the thickness of a medium was able to be changed.

[0084] The dynamic range of a record ingredient was calculated from diffraction efficiency. The value (namely, sum of the square root of the diffraction efficiency of a multiplex hologram) of M# was plotted by drawing 4 as a function of the accumulation (\*\*) exposure time (sketch plot).

[0085] (Example 3 of an experiment) In order to measure the effective dimensional stability of a medium, 15 comparatively weak holograms (that is, diffraction efficiency less than 0.1%) used the include angle from -28 degrees of sample angles to 28 degrees, and include-angle spacing of 4 degrees, carried out include-angle multiplexing, and were recorded. A continuous line shows the difference of an include-angle gap, i.e., the sample angle on which each hologram was recorded and the sample angle by which the maximum diffraction efficiency was measured about each hologram, to drawing 5 .

[0086] The gap about the recorded hologram is in the error range of extent which can be disregarded, i.e., a measurement technique, and it was proved that the dimensional stability of this record medium was high. The include-angle gap expected as contrast from the ingredient in which 0.1% of longitudinal direction contraction and the refractive-index change by  $9 \times 10^{-4}$  of the whole are shown is expressed with a broken line to drawing 5 . Probably, generating of Bragg detuning and detuning of this level which this contrast model system shows was expected also with the glass polymer system model of this invention, supposing the matrix was not equipped with the rigidity which is equal to contraction of the polymerization resin in pore.

[0087] (Example 4 of an experiment) In order to prepare the medium of this example of an experiment, the glass sheet of two 1.1mm thickness was placed on the equipment which answers change of the parallelism of a sheet, and/or spacing and has mounting which can be adjusted, for example, a vacuum chuck. The matrix filled up with the image formation system manufactured in a process which was stated by the term of the experiment approach is placed among these sheets, and in that case, since the matrix with which it filled up is certainly carried, another image formation system is used as adhesives.

[0088] Optical system was the same as what was used in the examples 2 and 3 of an experiment. Image formation is carried out through a medium again through a series of optical system of a signal arm, and a profile is shown in drawing 6 in the strength of the data array recorded with the detector of charge coupled devices. Each pixel of a data array is mapped on this of the array of a detector, and a corresponding pixel (map). The histogram (distribution map) of the strength of the pixel captured by the detector was plotted, and the profile was analyzed in strength. This histogram is shown in drawing 7 .

[0089] (a) The detection probability of an image formation error was calculated using extent of the partial lap between distribution in the strength centering on the pixel which passes distribution and (b) light in the strength centering on the strength of the pixel which prevents light. The probability acquired as this count result was a value far lower (that is, far good) than the limit required in order to guarantee restoration (playback) without error.

[0090] (Example 5 of an experiment) The effect of temperature to the volume hologram recorded and written in the medium of this invention was measured. The sample used for the experiment was manufactured in a process which was stated by the term of the experiment approach. In order to measure sample temperature correctly, the thermocouple of 0.0762mm (0.003") gage was attached in the matrix between front curing treatments.

[0091] Using the include angle from -20 degrees of sample angles to 28 degrees, and include-angle spacing of 4 degrees, 13 weak holograms (that is, diffraction efficiency less than 0.01%) carried out include-angle multiplexing, and were recorded. After record of a hologram, in order that a sample may extinguish the unreacted seed component which remains, the flood curing treatment of it is carried out with the xenon lamp by which filtering was carried out so that light might be transmitted by long wave length rather than 530nm. The thin film heater was able to be attached in the outer surface of the microscope slide which supports a sample, and heating in which the temperature control from 27\*\*C to 55\*\*C of a medium is possible was able to be performed.

[0092] By recording the diffraction strength of one beam in a beam as a function of a sample angle, the Bragg angle of 13 recorded holograms was measured at different temperature. A gap (gap from an original record location) of the Bragg angle in different temperature of eight pieces is shown in drawing 8 .

[0093] A gap of the Bragg angle by temperature is smaller than it in the case of the conventional optical polymer system of the thin layer inserted between two rigid glass substrates a single figure (for example, please refer to the above-mentioned reference (L.Dhar et al., "Temperature-induced changes in

photopolymer volume holograms")). Drawing 9 (A) expresses the same data as drawing 8 with a different scale about  $\Delta\theta$ .

[0094] Drawing 9 (B) shows the dependency to the temperature of a gap of the Bragg angle measured in the conventional polymer medium which is stated to the above-mentioned reference (L.Dhar et al., "Temperature-induced changes in photopolymer volume holograms") with the same scale as drawing 9 (A). By the medium of this invention, a far big working area will be obtained about temperature rather than the conventional polymer medium.

[0095] Although the above explanation can consider the various modifications of this invention about the example of this invention if it is this contractor of this technical field, each of them is included by the technical range of this invention. In addition, the reference number indicated to the claim is for an easy understanding of invention, and should not be interpreted as restricting the technical range.

[0096]

[Effect of the Invention] As stated above, according to this invention, unlike the medium of a Prior art, Bragg detuning produced at the time of hologram formation and Bragg detuning by temperature fluctuation can carry out multiplex formation of the outstanding hologram of a property also with light scattering it is small and low which originates a noise. Furthermore, the solvent processing following information writing is not needed, either. The improved record medium which has the above features is obtained. And an improvement of the life in the recording surface of the recorded hologram, an improvement of the fidelity of read-out, and the improvement of an optical element device like beam \*\*\*\*\* are obtained.

---

[Translation done.]

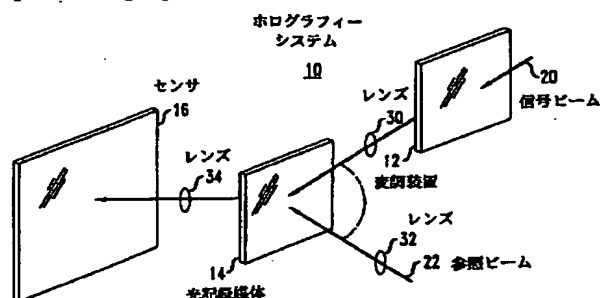
## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

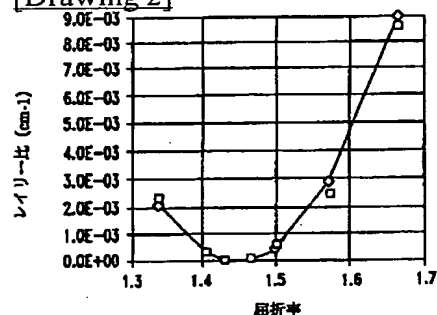
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

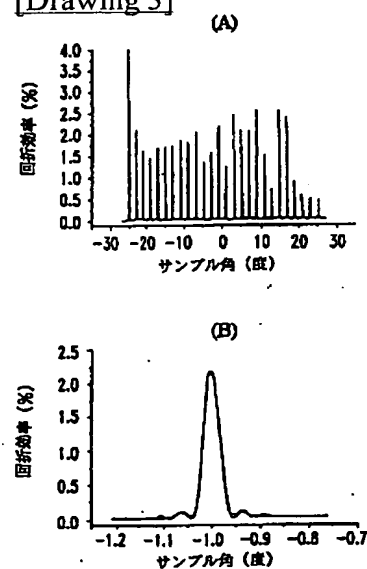
[Drawing 1]



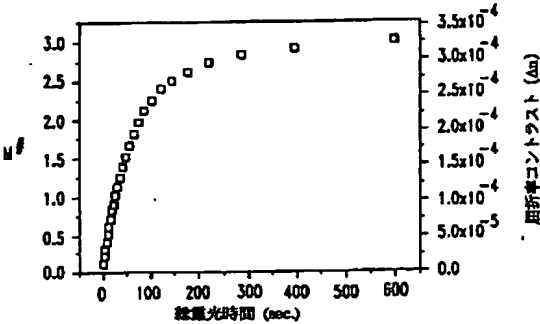
[Drawing 2]



[Drawing 3]



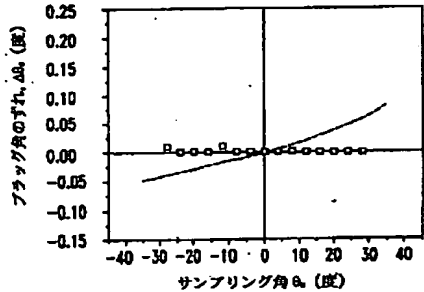
[Drawing 4]



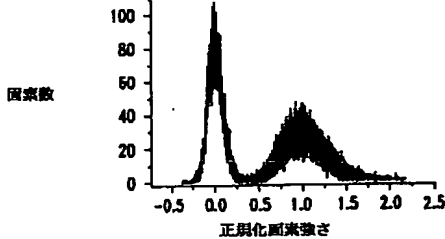
MSE: 多重ホログラムの屈折効率の平方和の和

[Drawing 5]

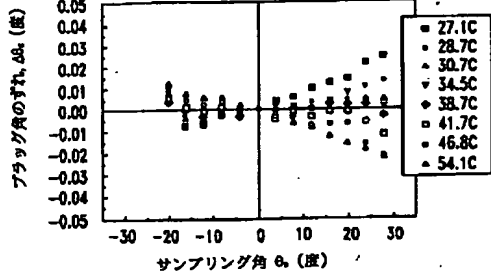
FIG. 5



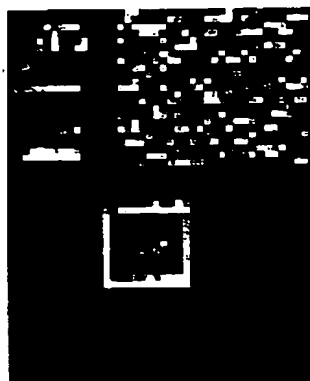
[Drawing 7]



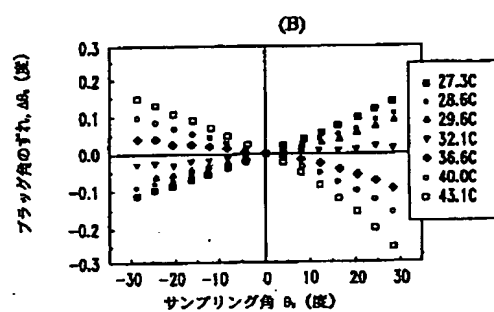
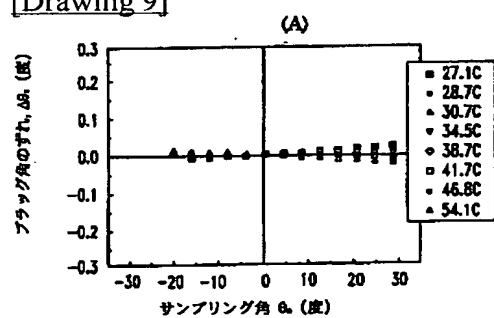
[Drawing 8]



[Drawing 6]



[Drawing 9]



[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-172154  
(P2000-172154A)

(43)公開日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 H 1/04		G 0 3 H 1/04	
	1/26	1/26	
G 1 1 C 13/04		G 1 1 C 13/04	C

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-348002  
(22)出願日 平成11年12月7日(1999.12.7)  
(31)優先権主張番号 09/206441  
(32)優先日 平成10年12月7日(1998.12.7)  
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 596077259  
ルーセント テクノロジーズ インコーポ  
レイテッド  
Lucent Technologies  
Inc.  
アメリカ合衆国 07974 ニュージャージ  
ー、マレーヒル、マウンテン アベニュー  
600-700  
(74)代理人 100081053  
弁理士 三俣 弘文

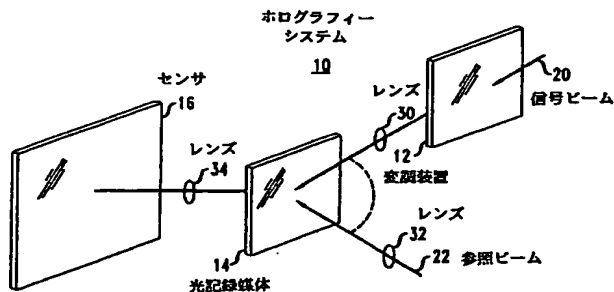
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 記録媒体及びその形成のためのホログラフィープロセス

(57)【要約】

【課題】 ホログラフィー方式の記録媒体及び方法の改良。

【解決手段】 本発明の記録媒体14は、相互接続された細孔を有する剛性のマトリックスからなり、マトリックスの細孔は1つ以上の光重合可能な成分からなる結像系から構成され、マトリックスの光照射時に、読み取り可能なホログラムが溶媒処理なしに形成されるように、1つ以上の光重合可能な成分の重合がもたらされ、光照射後、恒久的ホログラムを得るために定着処理が行われる。本発明によれば、従来の有孔マトリックスを含む媒体と異なり、ホログラム形成時に生じるブラッグ離調及び温度変動によるブラッグ離調が小さく、記録されたホログラムの記録面での寿命の改善、読み出しの忠実度の改善が得られる。又、溶媒処理が避けられるため、ホログラム記録プロセスが従来よりも遥かに容易となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 相互接続された細孔を有する剛性マトリックスからなる記録媒体 (14) の、選択された領域を光照射するステップであって、

前記マトリックスの前記細孔が、1つ以上の光重合可能な成分からなる結像系から構成され、前記光照射が、読み取り可能なホログラムが溶媒処理なしに形成されるように前記 1つ以上の光重合可能な成分の重合をもたらす、光照射ステップと；

(b) 残留する光重合可能な成分を反応させるために前記光照射後に前記記録媒体に定着処理を施す定着ステップと；からなることを特徴とする、ホログラフィープロセス。

【請求項 2】 前記マトリックスが、約 10～約 50 体積パーセントを有する相互接続された細孔からなることを特徴とする請求項 1 のプロセス。

【請求項 3】 前記結像系から構成される前記マトリックスが前記光照射の前後に低い光散乱を示すことを特徴とする請求項 1 のプロセス。

【請求項 4】 前記マトリックスの表面の面積が少なくとも  $6.4516 \text{ cm}^2$  であることを特徴とする請求項 1 のプロセス。

【請求項 5】 前記マトリックスが少なくとも  $200 \mu\text{m}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 1 のプロセス。

【請求項 6】 前記マトリックスが少なくとも  $500 \mu\text{m}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 5 のプロセス。

【請求項 7】 少なくとも 1つの光重合可能な成分がアクリレート系の成分であることを特徴とする請求項 1 のプロセス。

【請求項 8】 前記アクリレート系の光重合可能な成分が、ポリエーテルの基幹成分からなることを特徴とする請求項 7 のプロセス。

【請求項 9】 前記アクリレート系の光重合可能な成分が、ポリ (エチレングリコール) ・オリゴマー・ジアクリレートからなることを特徴とする請求項 8 のプロセス。

【請求項 10】 前記結像系が更に、ジ (エチレン・グリコール) ・エチル・エーテル・アクリレート・モノマーからなることを特徴とする請求項 9 のプロセス。

【請求項 11】 前記光照射によって多重ホログラムが形成されることを特徴とする請求項 1 のプロセス。

【請求項 12】 前記定着ステップがフラッドキュアリングによって行われることを特徴とする請求項 1 のプロセス。

【請求項 13】 (A) 相互接続された細孔を有する剛性マトリックスであって、前記マトリックスの前記細孔が、1つ以上の光重合可能な成分からなる結像系から構成される剛性マトリックス；からなり、前記マトリックス

の光照射時に、読み取り可能なホログラムが溶媒処理なしに形成されるように、前記 1つ以上の光重合可能な成分の重合がもたらされる、ことを特徴とする、記録媒体 (14) 。

【請求項 14】 前記マトリックスが、約 10～約 50 体積パーセントを有する相互接続された細孔からなることを特徴とする請求項 13 の媒体。

【請求項 15】 前記光照射後に、恒久的で読み取り可能なホログラムを形成するために定着処理を施す定着ステップが行われることを特徴とする請求項 13 の媒体。

【請求項 16】 前記定着ステップがフラッドキュアリングによって行われることを特徴とする請求項 15 の媒体。

【請求項 17】 前記マトリックスが前記光照射の前後に低い光散乱を示すことを特徴とする請求項 13 の媒体。

【請求項 18】 前記マトリックスの表面の面積が少なくとも  $6.4516 \text{ cm}^2$  であることを特徴とする請求項 13 の媒体。

【請求項 19】 前記マトリックスが少なくとも  $200 \mu\text{m}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 13 の媒体。

【請求項 20】 前記マトリックスが少なくとも  $500 \mu\text{m}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 19 の媒体。

【請求項 21】 少なくとも 1つの光重合可能な成分がアクリレート系の成分であることを特徴とする請求項 13 の媒体。

【請求項 22】 前記アクリレート系の光重合可能な成分が、ポリエーテルの基幹成分からなることを特徴とする請求項 21 の媒体。

【請求項 23】 前記アクリレート系の光重合可能な成分が、ポリ (エチレングリコール) ・オリゴマー・ジアクリレートからなることを特徴とする請求項 22 の媒体。

【請求項 24】 前記結像系が更に、ジ (エチレン・グリコール) ・エチル・エーテル・アクリレート・モノマーからなることを特徴とする請求項 23 の媒体。

【請求項 25】 前記媒体が更に、

(B) それぞれ前記マトリックスの第 1 の表面及び第 2 の表面上に位置する第 1 のシート及び第 2 のシート；からなり、

前記第 1 及び第 2 のシートが、ガラス及びプラスチックのうちから選択される材料から形成される、ことを特徴とする請求項 13 の媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ホログラフィー記録媒体に関し、詳しくはホログラフィー記憶システムに用いて有用な媒体、若しくは光フィルタ又はビーム線向

器のような構成要素として有用な媒体に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】情報記憶装置及び方法の開発においては、記憶容量の増大が常に求められている。この開発の一端として、いわゆるページ方式の記憶システム、特にホログラフィーシステムが、従来の記憶装置に代わるものとして示唆されてきた。ページ方式の記憶システムは、データの、例えばページでの表示、の記憶及び読み出しを伴う。一般に、記録光が、暗く且つ透明な区域の2次元の配列(array)を通過し、ホログラフィーシステムが、これらのページのホログラフィー表示を、変化する屈折率を有するパターンとして記憶媒体内に3次元に記憶する。

#### 【0003】ホログラフィーシステムについては文献

(D. Psaltis et al., "Holographic Memories," Scientific American, November 1995) に概略的に述べられている。ホログラフィー記憶方法の1つは位相相関多重ホログラフィーで、これについては米国特許(U.S. Patent No. 5,719,691 issued February 17, 1998) に述べられている。

【0004】図1は、ホログラフィーシステム10の基本構成要素を示す。システム10は、変調装置12、光記録媒体14、及びセンサ16を有する。変調装置12は、データを光学的に2次元で表示できる装置ならどのような装置でもよい。変調装置12は一般に、データを変調器に符号化入力する符号器に取り付けられた空間光変調器である。符号化に基づき、変調装置12が変調装置12を通過する信号ビーム20を選択的に通過させ又は阻止する。

【0005】このようにして、信号ビーム20がデータ像で符号化される。データ像は、符号化された信号ビームを参照ビーム22と干渉させることにより、光記憶媒体14上又は内部の個所に記憶される。この干渉によって干渉パターン(又はホログラム)が生成され、このホログラムは例えば変化する屈折率のパターンとして媒体14内に捕獲される。

【0006】複数のホログラフィー像(ホログラム)を1個所に記憶すること及び/又は複数のホログラムを一部重なり合った位置に記憶することは、例えば参照ビーム22の角度、波長、又は位相を変えることで可能である。その場合、どれを変えるかは、用いる個々の参照ビームによる。信号ビーム20は一般に、媒体14内で参照ビーム22と交叉する前にレンズ30を通過する。この交叉の前に参照ビーム22がレンズ32を通過するようにもできる。

【0007】データが媒体14内に記憶されると、このデータは、データの記憶時に参照ビーム22が向けられたときと同じ角度、波長、又は位相(用いられた多重方式による)で参照ビーム22を媒体14と交叉させることにより取り出すことが可能である。

【0008】再構築されたデータはレンズ34を通過し、センサ16によって検出される。センサ16は例えば電荷結合デバイス又は能動的画素センサである。センサ16は一般に、データを復号化する装置に取り付けられる。媒体に向けられる光を制御又は改変するための受動的光学要素機器、例えば光フィルタ又はビーム線向器として、ボリュームホログラムを用いることが可能である。

【0009】このようなホログラム記憶システムの能力は部分的に記憶媒体によって制約を受ける。鉄を不純物添加させたニオブ酸リチウムが長年の間研究目的で記憶媒体として用いられてきた。しかし、ニオブ酸リチウムは高価であり、感度が悪く( $1\text{ J}/\text{cm}^2$ ) 屈折率コントラスト(対比值)が比較的低く( $\Delta n$ が約 $10^{-4}$ )、又、破壊的な読み出し特性を示す(すなわち読み出し時に映像が破壊される)。したがって、代替りの媒体が、特に感光性ポリマーフィルムの領域で求められてきた。

【0010】これについては例えば文献(Selected Papers on Holographic Recording, H.J. Bjelkagen, ed., SPIE Press, Vol. MS 130 (1996)) を参照されたい。この論文集に述べられている材料は概して、液体モノマー材料(光活性(photoactive)モノマー)及び光重合開始剤(photoinitiator)(露光時にモノマーの重合を促進させる)を有する結像系(photoimageable system)を含み、この場合、結像系は、露光にかなり不活性な有機ポリマーホストマトリックス(宿主母材)の内部に位置する。

【0011】選択された区域において光照射による露光で媒体内へ情報を書き込む際に、露光された区域のモノマーが重合する。重合がもたらされたことによって生じるモノマー濃度の低下により、モノマーが媒体材料の暗い未露光の区域から露光された領域へ拡散する。重合とその結果としての濃度こう配とから、屈折率の変化が生じ、データを表すホログラムが形成される。

【0012】一般に、結像系はそれからフラッドキュアリング露光(フラッド光を用いる)によって定着処理を受け、媒体内に残留する感光性が破壊される(記録機構の更なる記述については文献("Organic Photochemical Refractive Index Image Recording Systems" in "Advanced in Photochemistry," Vol. 12, John Wiley & Sons (1980)) を参照されたい)。

【0013】この種類の大抵のホログラフィーシステムは、アクリレート・エステル(acrylate esters)のような遊離基(free-radical)光活性モノマーの光重合(photopolymerization)に基づいている。例えば米国特許出願(U.S. patent application serial no. 08/698,142) を参照されたい。

【0014】これらの光ポリマー系は有用な結果が得られるが、光活性モノマーの重合によって生じる収縮により寸法が変化する。寸法の変化は熱膨張によっても生じ

る(これらの光ポリマー系の一般的な線熱膨張率は約100~約300ppm/°C)。これらの寸法変化は小さいけれども、記録されたホログラフィー回折格子をひずませ、データ再生の忠実度が劣化し、それによりポリマーがサポートできるデータ密度が制約されることになりがちである。

【0015】(寸法変化で生じる具体的問題点の1つは、ブラッグ離調(Bragg detuning)で、これは平面波ポリウムホログラフィー回折格子のブラッグ角のずれのことである。ブラッグ離調の大きさは一般に、ホログラムから最大回折効率を得るために参照ビームをその当初の記録位置から回転させなければならない、その回転の程度によって定まる。)

【0016】これらの寸法変化を克服するための試みの結果、結像系を含む有孔ガラスマトリックス(母材)での実験が行われてきた。例えば米国特許(U.S. Patents Nos. 4,842,968 and 4,187,111)及び次の文献を参照されたい。

【0017】(文献名:V.I. Sukhanov et al., "Sol-Gel Porous Glass as Holographic Medium," [Journal of Sol-Gel Science and Technology], Vol. 8, 1111 (1997); S.A. Kuchinskii, "Principles of hologram formation in capillary composites," [Opt. Spectrosc.], Vol. 72, No. 3, 383 (1993); S.A. Kuchinskii, "The Principles of Hologram Formation in Capillary Composites," [Laser Physics], Vol. 3, No. 6, 1114 (1993);)

【0018】(文献名(続):V.I. Sukhanov, "Heterogeneous recording media," [Three-Dimensional Holography:Science, Culture, Education], SPIE Vol. 1238, 226 (1989); V.I. Sukhanov, "Porous glass as a storage medium," [Optica Applicata], Vol. XXIV, No. 1-2, 13 (1994); and J.E. Ludman et al., "Very thick holographic nonspatial filtering of laser beams," [Opt. Eng.], Vol. 36, No. 6, 1700 (1997))

【0019】例えば米国特許(U.S. Patent No. 4,842,968)では、有孔ガラスマトリックスが結像系中に浸されこれにより結像系がマトリックスの、開放状態の細孔内へ拡散するプロセスが開示されている。この場合、露光後、結像系の未露光の、すなわち重合されていない部分を、溶媒を用いて細孔から除去しなければならない。一般に、それから、望む屈折率コントラストが得られる別の材料が、空いた細孔内に導入される。これらのステップを経た後に初めて、読み出し可能なホログラムが形成される。

【0020】(初めの照射ステップが、このような、従来の、マトリックスを基盤とする媒体の内部での潜像の形成に寄与していたが、この潜像は記録処理時に用いられたものと同じ波長の光では非破壊的に読み出すことができなかった。すなわち参照ビームを読み出しに用いる

ことができなかった。したがって、ホログラムが形成されているとはみなされなかった。本明細書において、「読み出し可能なホログラム」とは、記録処理時に用いられたものと同じ波長の光で非破壊的に読み出すことができるパターンを表す。)

【0021】ガラスマトリックスでは望ましい剛性及び構造面での完全性が得られ、又比較的厚い、例えば1mmを超える厚さの媒体が形成されるが、上記の米国特許(U.S. Patent No. 4,842,968)では、このようなマトリックスを基盤とする記録媒体には実際面で種々の欠点があることが記述されている。

【0022】具体的には、読み出し可能なホログラムを得るために、露光後に、溶媒を用いた複雑な化学処理を行って既反応又は未反応の材料をを除去する必要がある。これらの化学処理は、商業的な便利性の面から望ましくない上、好ましくない非均一性を材料内に生じさせるがちである。

【0023】更に又、有孔ガラスマトリックスについての従来の研究は概して、単一のホログラムの記録に焦点を置いてきており、多重ホログラム(multiple holograms)を記録する可能性について実証してこなかった。例えば、従来の研究は、記録された多重ホログラムの読み出し時に生じるブラッグ離調の程度について示していなかった。

【0024】

【発明が解決しようとする課題】したがって、剛性マトリックスに基づくホログラフィー材料における改良、例えば、許容可能な程度にブラッグ離調レベルの小さい、そして重要な点として、照射後にいかなる化学処理も要しない、多重ホログラムを記憶可能な媒体の開発が望まれている。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明は、結像系を含む剛性有孔マトリックス(母材)を有する改良記録媒体を提供する。有孔マトリックスを含む従来の媒体と異なり、本発明によれば、情報書き込みに続く溶媒処理ステップを必要とせず、読み出し可能なホログラムを媒体内に形成できる。マトリックスの剛性のため、個別のホログラムの形成時に重合及び/又は拡散により生じるブラッグ離調はごく小さなレベルに過ぎず、例えば、先に記録したホログラムの有用性が変化することはごく僅かしかない。

【0026】温度変動からもたらされるブラッグ離調も同様に、ごく小さな値のレベルでしかない。これによって、記録されたホログラムの記録面での寿命の改善、読み出しの忠実度の改善、及びビーム線向器のような光学要素機器の改善が得られる。

【0027】加えて、結像系を含むマトリックスは一般に、ホログラム形成前及び形成後並びにこれに続く定着ステップにおいてみせる光散乱が低い。読み出し時に散

乱光によってノイズが生じ、データ再生の忠実度を低下させるので望ましくないが、光散乱が低いと、このノイズのレベルが減少する。

【0028】尚、「剛性」とは、その細孔内に結像系を有するマトリックスが、 $25^\circ$ 未満の絶対回折格子傾斜角を有する平面波回折格子の全てについて、 $0.1^\circ$ 未満のブラッグずれ絶対値 (absolute Bragg shift) を示すことを表す。ずれの計測は、弱いホログラム (回折効率 $0.01\%$ 未満) を空白の媒体に記録し、結像系に残留する重合可能なグループのほぼ全てを消滅させ、当初の記録位置に対するホログラムのブラッグ角での相対的な回転を計測することによって行われる。

【0029】この仕方でのブラッグずれの計測に用いられた実験の構成は、文献 (L. Dharet al., "Temperature-induced changes in photopolymer volume holograms," [Applied Physics Letters], Vol. 73, No. 10, 1337 (1998)) に記載されている。回折格子傾斜角は ( $90 - \phi$ ) で定義される。尚、 $\phi$  の定義は上記文献 (L. Dharet al.) に記述の定義と同じである。

【0030】「剛性」は更に、 $25^\circ$ 未満の絶対回折格子傾斜角を有する平面波回折格子の全てについて、温度変化に伴うブラッグ角変動の絶対値が $0.006^\circ / ^\circ\text{C}$ 未満であることを表す。「溶媒処理」とは、結像系の物理的又は化学的性質の変化をもたらすために、結像系の導入後に有孔マトリックス内に1つ以上の液体試薬を導入することを表す。

【0031】「低い光散乱」とは、ホログラム形成に用いられる波長の、 $90^\circ$ 光散乱時のレイリー比 ( $R_{90deg}$ ) が約 $7 \times 10^{-3}$ 未満であることを表す。「レイリー比 ( $R_{theta}$ )」とは、従来既知の性質で、媒体が単位強さの偏光化されていない光によって照射されるときに、単位体積によって角度 $\theta$  ( $theta$ ) の方向に散乱されるエネルギーの1ステラジアン当たりの値として定義される。

【0032】この定義については文献 (M. Kerker, [The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation], Academic Press, 1969, 38) に記述がある。レイリー比 (Rayleigh ratio) は一般に、既知のレイリー比を有する基準材料によって散乱されるエネルギーとの対比で得られる。

【0033】マトリックスは概して、約 $10 \sim 50$ 体積パーセントの相互接続された (又は開放状態の) 細孔を含む有孔ガラスである。一般的な数値は、約 $30$ 体積パーセントの相互接続された細孔である。細孔が相互接続されていることによって、マトリックスの材料全体にわたって結像系の導入が可能となり、又細孔間での拡散が可能となる。内部充填されたマトリックスが許容可能な性質を有する限り、特に有孔性のレベル、細孔のサイズ、およびマトリックスの厚さは、マトリックス材料及び結像系により大幅に変えることが可能である。

【0034】マトリックスの表面の面積 (すなわち、上面又は下面の面積) は概して、少なくとも $6.4516 \text{ cm}^2$  (1平方インチ) で、マトリックスの厚さは一般に、少なくとも $200 \mu\text{m}$ 、オプション (任意の選択肢) として、少なくとも $500 \mu\text{m}$ である。

【0035】結像系は、1つ以上の重合可能な成分、例えば光活性モノマー又はオリゴマーを含み、これらの成分が光照射に感応してホログラムを形成する。オプションとして、種々の機能を行わせるために添加物を結像系に含める。これらは例えば、光重合開始剤、拡散促進剤 (diffusion agents) 又は他の追加オリゴマー或いはポリマー材料である。結像系内の粘度 (粘性率) が低いと細孔充填のプロセスが容易になる。

【0036】本発明の一実施例においては、剛性の有孔シリカガラスのマトリックスが用いられ、このマトリックスに含まれる結像系は、ポリ (エチレングリコール) ・ジアクリレート・オリゴマー (poly(ethyleneglycol) diacrylate oligomer) 及びジ (エチレン・グリコール) ・エチル・エーテル・アクリレート・モノマー (di(ethyleneglycol) ethyl ether acrylate monomer) を有し、又光重合開始剤も含む。

【0037】この、結像系を含むマトリックスが、2枚のスライドガラスの間に挟まれ、露光によって前熱処理されて (precured)、オリゴマー及び/又はモノマーの一部が重合される。これに続いて、多重ホログラムが、例えば角度多重化により媒体内に書き込まれ、それからホログラムを定着させるために、すなわち残留する重合可能な成分グループを消滅させるために、フラッドキュアリング (フラッド光による安定化処理) が行われる。

【0038】これで、ホログラムは溶媒処理を要せずに読み取りが可能となり、ブラッグ離調も僅かしかみられない。

【0039】したがって、本発明により、結像系を含む剛性マトリックスからなり、その内部に溶媒処理を要せずに多重ホログラムを形成でき、これらホログラムが望ましい性質を示すような、改良された記録媒体が得られる。

【0040】

【発明の実施の形態】本発明によれば、記録媒体が、結像系を含む細孔を有する剛性有孔マトリックスからなる。マトリックスの剛性のため、個別のホログラムの形成時に重合及び/又は拡散により生じるブラッグ離調はごく小さなレベルに過ぎず、例えば、前に記録してあるホログラムの有用性が変化することはごく僅かしかない。温度変動からもたらされるブラッグ離調も同様に、ごく小さな値のレベルでしかない。又、結像系を含むマトリックスも、ホログラム形成前及び形成後並びにこれに続く定着ステップにおいてみせる光散乱が低いので有利である。

【0041】マトリックスは概して、約 $10 \sim 50$ 体

積パーセントの相互接続された細孔を含む。一般的な数値は、約30体積パーセントの相互接続された細孔である。細孔が相互接続されていることによって、マトリックスの材料全体にわたって結像系の導入が可能となり、又細孔間での拡散が可能となる。内部充填されたマトリックスが許容可能な性質を有する限り、特に細孔の体積%、細孔のサイズ、およびマトリックスの厚さは、マトリックス材料及び結像系により大幅に変えることが可能である。

【0042】マトリックスの表面の面積（すなわち、上面又は下面の面積）は概して、少なくとも6.4516 cm<sup>2</sup>で、マトリックスの厚さは一般に、少なくとも200 μm、オプションとして、少なくとも500 μmである。

【0043】一般に、マトリックスは有孔ガラスである。本発明に適した有孔ガラスが概略的に文献(T. Elmer, "Porous and Reconstructed Glasses," [Engineered Materials Handbook, Vol. 4: Ceramics and Glasses], ASM International, 427, 1992) に述べられている。有用なマトリックス材料の1つは、コーニング社(Corning Glass) から入手できるガラス(商品名: バイコール(Vycor)) である。望む有孔性、剛性、及び光散乱特性を示す他の材料もこれに適する。

【0044】マトリックスの表面について種々の表面準備及び処理が可能である。ガラス業者から受け入れた有孔ガラスにはマトリックス材料の表面に水分がみつかりやすいが、この水分は乾燥で除去できる。

【0045】それから、マトリックスの表面に水分が戻ることを阻止するために、シリレーション処理(silylation)などにより、マトリックス材料の表面を疎水性にすることができる(参照文献例: E. P. Plueddemann, [Silane Coupling Agents], Plenum Press (1991))。結像系での重合への干渉を防止し又は減少する他の処理については、この技術分野の当業者には明らかである。

【0046】結像系は、1つ以上の光重合可能な成分、例えば光活性モノマー又はオリゴマーを含み、又これらの他、光重合開始剤、拡散促進剤又は他の追加オリゴマー或いはポリマー材料などの添加物をも含む。結像系内の粘度が低いと細孔充填のプロセスが容易になる。しかし、結像系の粘度に考慮を払うべきである一方、主たる関心をおくべきは全体的なホログラフィー特性である。

【0047】光重合可能な成分とは、ホログラムが形成されるような、光で開始される重合作用、を受けることのできる1つ以上のモノマー及び/又はオリゴマーである。

【0048】遊離基反応(free-radical reaction) によって重合する光活性モノマーは概してこれに適し、この種類には、アクリレート、メタクリレート(methacrylate)、スチレン、置換スチレン、ビニルナフタレン、置換ビニルナフタレン、及び他の活性ビニル誘導体のよ

うなエチレン不飽和化合物を含有する分子が含まれるがこれに限らない。マレアート(maleate) とビニル・エーテルとの混合のような、遊離基で共重合可能な対の組み合わせ(pair system) も適している。

【0049】この光重合可能な成分は、アクリレート系(acrylate-based) なのので有利であり、ポリエーテルを基幹成分(backbone) とすることも有利である。このようなアクリレート系の成分の2つの例として、ポリ(エチレングリコール)・ジアクリレート・オリゴマー(poly(ethyleneglycol) diacrylate oligomer) 及びジ(エチレン・グリコール)・エチル・エーテル・アクリレート・モノマー(di(ethyleneglycol) ethyl ether acrylate monomer) がある。

【0050】このオリゴマーとモノマーとの混合を含む結像系が有用であることが見出されている。比較的柔軟性のあるポリエーテルの基幹成分によって低いT<sub>g</sub>が得られ、これは、上に述べたように、拡散の容易化に貢献すると信じられている。この混合は又、比較的低い粘度をみせ、これがマトリックスの細孔の充填を容易にする。類似の特性を有する他のオリゴマー及びモノマーも本発明において同様に有用であることが期待される。

【0051】光活性モノマーに加えて、結像系は一般に光重合開始剤を含む。光重合開始剤は、比較的低いレベルの記録光、への露光時に、光重合可能成分の重合を化学的に開始し、直接に光によっての重合が必要となるのを避ける。光重合開始剤は一般に、この特定の光重合可能成分の重合を開始する種となる物質の源を提供することになる。一般に、結像系の重量を基準にして0.1~5重量%の光重合開始剤を含めると望ましい結果が得られる。

【0052】この技術分野の当業者に知られ市販されている種々の光重合開始剤が本発明での使用に適する。光スペクトルの可視部の光を感じる光重合開始剤を用いると有利である。特に、従来のレーザ源、例えばAr<sup>+</sup>レーザ(458, 488, 514 nm) 及びHe-Cdレーザ(442 nm) の青色光及び緑色光、周波数2増倍YAGレーザ(532 nm) の緑色光、並びにHe-Neレーザ(633 nm) 及びKr<sup>+</sup>レーザ(647及び676 nm) の赤色光に感じるものがよい。

【0053】遊離基の光重合開始剤で有利なもの1つは、ビス(η-5-2, 4-シクトペンタジエン-1-根)ビス[2-6-ジフルオロ-3-(1H-ピロ-1-根)フェニル]チタン(bis(η-5-2, 4-cyclopentadien-1-yl)bis[2, 6-difluoro-3-(1H-pyrro-1-yl)phenyl]titanium) で、チバ社(Ciba Specialty Chemicals) からCGI-784の名称で市販されている。

【0054】染料水素ドナー系(dye-hydrogen donor systems) の遊離基・光重合開始剤も使用可能である。適する染料の例としては、エオシン(eosin)、ローズベンガル(rose bengal)、エリスロシン(erythrosin)

e)、及びメチレンブルー (methylene blue) があり、適する水素ドナーとしては、*n*-メチル・ジエタノールアミン (*n*-methyl diethanol amine) のような第3級アミン (tertiary amine) がある。

【0055】他の添加物、例えば比較的高い又は低い屈折率を有する不活性拡散促進剤、又は屈折率コントラストを改善するように設計された光活性成分も、結像系に使用可能である。しかし、有孔マトリックスの独自の性質から、これらの添加物が、従来の光重合媒体とは対照的に、本発明の媒体では異なる動作をする可能性もある。容易に作成できる調整用サンプル (試験体) によって、これら添加物の実際の効果を定めることが可能である。

【0056】本明細書に述べる指針に基づけば、調整用サンプルを作成して、結像系内の成分が、望む特定の特性を有するか、又どのマトリックスとどの結像系との組み合わせで、上に述べた剛性と光散乱の低さとが得られるか、を定めることが可能である。光散乱が低くなる材料の選択に関するファクター (因子) を下に述べる実験例1に示す。

【0057】結像系をマトリックスの細孔内へ従来の手法で配置することが可能である。一般に、マトリックスを結像系に浸け、細孔に十分に充填できるように十分な時間、浸しておく。この際、マトリックスの厚さ全体にわたって均一な仕方で行うことが有利である。概略的には、細孔は結像系でほぼ充填される。細孔に十分に充填することが光散乱を許容可能な低レベルに維持するために重要である。

【0058】具体的には、重合が収縮を伴うため、充填が十分でないマトリックスに光照射すると隔離空間又は空隙が形成されることになり、これがマトリックス内の光散乱の増加をもたらす。又、真空充填手法を用いることもできる。その場合、マトリックスを真空中に置き空気を抜いてから、マトリックスを大気圧に曝さずに直接に結像系に浸ける。このような真空充填によって充填率の増加が期待できる。調整運転は容易で、これにより、望む程度の充填に要する適切な時間を定めることが可能である。

【0059】一般に、結像系を含むマトリックスは2枚のガラス製又はプラスチック製シートの上に挟まれ、これにより媒体全体の光学的品質が保持され、又マトリックス表面での重合の酸素による阻止を減少できる。マウント (搭載用の台)、例えば真空チャック、を有する装置を用いてシートを保持させることができる。これらのマウントは基板 (シート) の平行度及び/又は間隔の変化に応答して調整できる。

【0060】このような装置においては、通常の干渉利用手法を用いて実時間で基板の平行度をモニタし、キュアリングの過程で必要な調整を行うことができる。このような手法は、例えば米国特許出願 (U. S. patent appl

ication serial no. 08/867,563) に述べられている。マトリックスの表面とこれらガラス又はプラスチックのシートとの間に充填材料を置くことも可能である。この場合、充填材料は、光学的平面性のような望ましい光学的性質を維持するように選択される。

【0061】オプションとして、結像系の光重合可能成分の一部を重合させるために、前キュアリング処理が行われる。例えば、3:2の重量比で2つの光重合可能成分すなわち、ポリ (エチレングリコール) ・オリゴマー・ジアクリレート及びジ (エチレン・グリコール) ・エチル・エーテル・アクリレート・モノマーを含む結像系に対して、近赤外線分光学のような手法で計測したときに、光重合可能成分の70%よりも大きい部分が反応 (すなわち重合) するような前キュアリング処理が一般に行われる。

【0062】このような前キュアリング処理は、従来のどのような方法、例えば、適切なスペクトルフィルタ処理を施した水銀灯を用いた方法でも実施できる。

【0063】本発明の媒体は、それで、前に述べたシステムにおけるようなホログラムの記憶格納に用いることができる。一般に、読み取り可能なホログラムを媒体内に形成後、ホログラムが媒体内に定着処理される。この定着処理は、例えば、いかなる残留する重合可能成分グループをも消滅させるために、フラッドキュアリング (フラッド光による安定化処理) によって行われ、これにより、恒久的で読み取り可能なホログラムが形成される (恒久的とは、媒体内に残留する光感光性がほぼないことを意味する)。

【0064】本発明に基づくホログラムは、ホログラムに向けられた光を制御又は改変する受動的光学要素機器を提供するために形成されるホログラムである。このような、ホログラフィー応用光学要素機器の例としては、ビームフィルタ、ビーム線向器又はビーム偏向器、及び光カブラがある (参照文献例: L. Solymar and D. Cook, [Volume Holography and Volume Gratings], Academic Press, 315-327 (1981))。

【0065】ビームフィルタは、入射レーザビームの一部分でビームの他の部分と或る特定の角度をなして進む部分を分離する。具体的には、厚い伝送ホログラムのブラッグ選択度により、特定の入射角に沿う光を選択的に回折することが可能で、他の角度に沿う光が偏向されずにホログラム内を進行する (参照文献例: J. E. Ludman et al., "Very thick holographic nonspatial filtering of laser beams," [Optical Engineering], Vol. 36, No. 6, 1700 (1997))。

【0066】ビーム線向器は、ブラッグ角で入射する光を偏向させるホログラムである。光カブラは一般に、光をソースからターゲットへ線向するビーム偏向器の組み合わせである。これらのホログラフィー応用光学要素機器は、前に述べたように、記録媒体内に或る特定の光干

渉パターンを結像させることによって製作される。記録媒体の歪みが光学要素機器の性能を低下させる傾向があるため、本発明の剛性媒体によれば望ましい特性を有する光学要素機器が得られる。

【0067】以下、本発明を実験例によって更に説明する。尚、これらの実験例は例示を目的とするものである。

#### 【0068】〔光散乱に関する説明〕

(実験例1) コーニング社 (Corning Glass) から、同社の製品情報シート (PI-VPG-91) に記載のプロセスで予め清浄処理された有孔ガラスサンプル (商品名: バイコール (Vycor) 7930) を入手した。これらのサンプルは、概略直径1 cm、長さ1.5 cmの円筒形であった。製品仕様書によれば、このガラスは、呼び細孔直径40 Å、細孔サイズ分布±3 Å、そして約30%の相互接続有孔性を有していた。周囲の大気からの汚染の吸収を防ぐ特別な手段は取られてなく、サンプルは僅かに黄色っぽい色合いで、多少の汚染吸収があることを示していた。

【0069】サンプルに表1に示すような、バイコール\*20

〔表1〕

サンプル	屈折率 (488 nmにて)	レイリー比 ( $\text{cm}^{-1}$ )	光学系で収集された 散乱光の端数
バイコール内に 水	1.338	2.43E-03	3.60E-05
バイコール内に オクタン	1.403	4.11E-04	6.08E-06
バイコール内に シクロヘキサン	1.429	9.29E-05	1.37E-06
バイコール内に 四塩化炭素	1.464	1.43E-04	2.12E-06
バイコール内に トルエン	1.499	6.61E-04	9.78E-06
バイコール内に 安息香酸 ベンジル	1.573	2.50E-03	3.70E-05
バイコール内に フェニル・ ナフタリン	1.669	8.56E-03	1.27E-04
トルエン	不詳	1.84E-05	2.72E-07

【0072】図2に、正方形マークで表1のデータを示す。加えて、表1のデータは、次の式でよく表される。

\*の屈折率1.458を跨ぐ屈折率を有する7つの異なる液体が充填された (上記文献 (T. Elmer, "Porous and Reconstructed Glasses") 参照)。サンプルに液体を充填するのに要した時間は、液体の粘性、液体によるガラス内部表面の湿潤性、及び液体内への空気可溶性に依り、数時間から数日にわたった (空気可溶性が関係するのは、空気が毛管圧下で液体内に溶け込んで内部の細孔体積に残らないことが必要だからである)。

【0070】散乱実験用の光源は、入射電力10 mWのアルゴンイオンレーザ ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) であった。散乱光を、光電子増倍管を用いて90°の角度で収集した。これらのサンプルの空間的変動は光の波長よりも遥かに小さいため、散乱は等方性である。セル壁からのスプリアス漂遊反射及び散乱を避ける手段が取られた。不純物が発する蛍光を除くために、488 nmフィルタが収集光学系の前に置かれた。基準体として、フィルタ処理をしたトルエンサンプルが計測された。又、既知のトルエンのレイリー比、 $18.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ を用いて光強さ計測値の絶対値への変換が行われた。

【0071】



$$R = R_0(n_{\text{vycor}} - n_{\text{liquid}})^2 + R_B$$

ここに、 $n_{\text{vycor}}$  はバイコール (Vycor) の屈折率に対する適合値、 $R_0$  は一定の振幅、 $R_B$  は小さな背景値である。

【0073】これらのパラメータに対する最良適合値は、 $n_{\text{vycor}} = 1.437$ 、 $R_0 = 0.179$ 、そして  $R_B = 5.4 \times 10^{-5}$  である。図2に、これらのパラメータを用いて計算したレイリー比をダイヤモンド型マークを用い実線で結んで示す。

【0074】〔ホログラフィーの説明〕  
(実験方法)

(結像系)結像系は、アルドリッチ社 (Aldrich) から入手した、約575の平均Mnを有する、ポリ(エチレングリコール)・オリゴマー・ジアクリレートと、同じくアルドリッチ社から入手したジ(エチレングリコール)・エチル・エーテル・アクリレート・モノマーとをオリゴマー:モノマーの重量比3:2で含み、更にチバ社(前出)から入手した可視の光重合開始剤(商品名CGI-784)を1重量%含ませた。この結像系は、せん断速度 (shear rate) 100往復秒 (reciprocal seconds) 及び25°Cにおいて0.17P (±10%) の粘度を示した。

【0075】((サンプル準備))有孔ガラスは、コーニング社 (Corning Glass) から入手したガラス(商品名: バイコール(Vycor) 7930)で、呼び細孔直径40Å、細孔サイズ分布±3Å、そして約30%の相互接続有孔性を有していた(仕様表に基づく)。これらのガラスシートはサイズが10.16cm×10.16cm×0.15875cm(4"×4"×1/16")で、細孔のエッチングの前に研削され研磨された(上記文献(T. Elmer, "Porous and Reconstructed Glasses")参照)。

【0076】ガラスシートは約1.016cm(0.4")角の細片に切断され、清浄処理を行わずに使用された。これらのガラス片はそれから、ガラスの厚さ全体にわたってほぼ完全且つ均一に細孔が充填されるように、少なくとも2週間、結像系に浸された。充填されたガラス片はそれから、ガラス製の顕微鏡スライド上に置かれ、顕微鏡カバー片で覆われた。

【0077】これらの媒体はそれから、530nmよりも長い複数の波長で約10mW/cm<sup>2</sup>で光を伝送するようにフィルタ処理された水銀灯による露光で、70%を超える範囲まで前キュアリング処理が行われた(キュアリングの程度は近赤外線分光法の手法で計測された)。

【0078】((ホログラフィーによる記録))記録用の光源は、ダイオード励起による周波数増倍Nd:YAGレーザで532nmの光が得られるものであった。この光は、空間的にフィルタ処理されコリメート(平行化)処理されて、平面波ビームが得られた。この光は干渉計の2個のアーム間に半波長板及び偏光ビーム分割器によ

て分割された。分割されたこれらのビームは記録面と44°の角度で交叉した(サンプル外面)。ホログラムは、サンプルを回転させて角度多重化して記録させた。

【0079】ホログラムの記録後、サンプルは、残留する未反応の種成分(光重合可能成分)を消滅させるために、530nmよりも長い波長で光を伝送するようにフィルタ処理されたクセノンランプでフラッドキュアリング処理される。干渉系の1個のアームを阻止し、サンプルを回転させながら、他方のアームによって回折され伝送された光の強さを記録することによって、ホログラムが読み取られた(回転の1段階あたりの回転角は0.003°であった)。

【0080】ホログラムの回折効率、回折された光の強さの、回折され伝送された光の強さの和に対する比を取って計算された、

【0081】(実験例2)ダイナミックレンジを計測するために、サンプル角-25°から25°までの角度と2°の角度間隔とを用いて26個のホログラムが角度多重化して記録された。サンプル角は、サンプルと直角をなす線と記録アームの2等分線との間の角度として定義される(記録アーム間の角度間隔は空气中で計測して44°であった)。これら26個のホログラムの回折効率の角度走査(角度別分布)を図3(A)に示す。

【0082】図3(B)には、サンプル角1°で記録したブラッグピーク(Bragg peak)の拡大図を、Kogelnikのカップル波理論(H. Kogelnik, "Couple Wave Theory for Thick Hologram Gratings," [The Bell System Technical Journal], Vol. 48, No. 9, 2909 (1969))を用いたこれらデータへの最良適合値との対比で示す。

【0083】これらデータについて、上記文献の式(43)により、この材料の既知の屈折率、記録アーム間の角度間隔、サンプル角、並びに記録及び読み取り時の使用波長を用いて適合化が行われた。データへの最良適合値を得るには、媒体の厚さの数値のみが変更可能であった。

【0084】記録材料のダイナミックレンジが、回折効率から計算された。M#の値(すなわち、多重ホログラムの回折効率の平方根の和)が、累積(総)露光時間の関数として図4にプロット(点描作図)された。

【0085】(実験例3)媒体の有効寸法安定性を計測するために、15個の、比較的弱いホログラム(すなわち、回折効率が0.1%未満)が、サンプル角-28°から28°までの角度と4°の角度間隔とを用いて角度多重化して記録された。角度ずれ、すなわち各ホログラムが記録されたサンプル角と各ホログラムについて最大回折効率が計測されたサンプル角との差を図5に実線で示す。

【0086】記録されたホログラムについてのずれは無視できる程度、すなわち計測技術の誤差範囲内であり、

この記録媒体の寸法安定性が高いことが実証された。対比として、0.1%の横方向収縮と $9 \times 10^{-4}$ の全体屈折率変化とを示す材料から予想される角度ずれを図5に破線で表す。もしマトリックスが細孔内の重合樹脂の収縮に耐える剛性を備えていなかったら、本発明のガラスポリマー系モデルでも、この対比モデル系が示すブラッグ離調と同レベルの離調の発生が予想されたであろう。

【0087】(実験例4) この実験例の媒体を準備するために、2個の、厚さ1.1mmのガラスシートが、シートの平行度及び／又は間隔の変化に応答して調整可能なマウント、例えば真空チャック、を有する装置上に置かれた。実験方法の項で述べたようなプロセスで製作された、結像系を充填したマトリックスが、これらシートの間に置かれ、その際、充填されたマトリックスを確実に搭載するために別の結像系が接着剤として用いられる。

【0088】光学系は、実験例2及び3で用いられたものと同じであった。信号アームの、一連の光学系を介し又媒体を介して結像され、電荷結合デバイスの検出器で記録されたデータ配列の、強さプロファイルを図6に示す。データ配列の各画素は、検出器の配列の、これと対応する画素上にマッピング(写像)される。検出器によって捕獲された画素の強さのヒストグラム(分布図)をプロットして強さプロファイルを分析した。このヒストグラムを図7に示す。

【0089】(a) 光を阻止する画素の強さを中心とする強さ分布と、(b) 光を通過させる画素を中心とする強さ分布との間の部分的重なり程度を用いて、結像誤差の検出確率を計算した。この計算結果として得られた確率は、誤差のない復元(再生)を保証するために要する限度よりも遥かに低い(すなわち、遥かによい)値であった。

【0090】(実験例5) 本発明の媒体に記録され書き込まれたボリュームホログラムに対する温度の影響を計測した。実験に用いられたサンプルは、実験方法の項で述べたようなプロセスで製作された。サンプル温度を正確に計測するために、0.0762mm(0.003")ゲージの熱電対が前キュアリング処理の間、マトリックスに取り付けられた。

【0091】13個の、弱いホログラム(すなわち、回折効率が0.01%未満)が、サンプル角 $-20^\circ$ から $28^\circ$ までの角度と $4^\circ$ の角度間隔とを用いて角度多重化して記録された。ホログラムの記録後、サンプルは、残留する未反応の種成分を消滅させるために、530nmよりも長い波長で光を伝送するようにフィルタ処理されたクセノンランプでフラッドキュアリング処理される。サンプルを支持する顕微鏡スライドの外部表面に薄膜ヒータを取り付けて、媒体の $27^\circ\text{C}$ から $55^\circ\text{C}$ までの温度制御が可能な加熱を行うことができた。

【0092】ビームのうちの1つのビームの回折強さを

サンプル角の関数として記録することにより、13個の記録されたホログラムのブラッグ角を異なる温度で計測した。8個の異なる温度におけるブラッグ角のずれ(本来の記録位置からのずれ)を図8に示す。

【0093】温度によるブラッグ角のずれは、2枚の剛性ガラス基板の間に挟まれた薄層の従来の光ポリマーシステムの場合のそれよりも1桁小さい(例えば、上記の文献(L. Dhar et al., "Temperature-induced changes in photopolymer volume holograms,") を参照されたい)。図9(A)は、図8と同じデータを、 $\Delta\theta_s$ に関して異なる尺度で表したものである。

【0094】図9(B)は、上記の文献(L. Dhar et al., "Temperature-induced changes in photopolymer volume holograms,") に述べられているような従来のポリマー媒体において計測されたブラッグ角のずれの、温度への依存性を、図9(A)と同じ尺度で示す。本発明の媒体では、従来のポリマー媒体よりも、温度に関して遥かに大きな作業領域が得られることとなる。

【0095】以上の説明は、本発明の実施例に関するもので、この技術分野の当業者であれば、本発明の種々の変形例を考え得るが、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。尚、特許請求の範囲に記載した参照番号は発明の容易な理解のために、その技術的範囲を制限するよう解釈されるべきではない。

【0096】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明によれば、従来の技術の媒体と異なり、ホログラム形成時に生じるブラッグ離調及び温度変動によるブラッグ離調が小さく、又、ノイズを起因する光散乱も低い、優れた特性のホログラムを多重形成できる。更に、情報書き込みに続く溶媒処理も必要としない。以上のような特長を有する改良された記録媒体が得られる。そして、記録されたホログラムの記録面での寿命の改善、読み出しの忠実度の改善、及びビーム線向器のような光学要素機器の改善が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ホログラフィー記憶システムの基本構成要素を示す略図である。

【図2】内部充填された有孔材料の光散乱特性に対して種々の充填材料が及ぼす影響を示す線図である。

【図3】(A)及び(B)からなり、それぞれ、本発明により記録された多重ホログラムの回折効率の角度に対する走査分布及びこのようなホログラムの1つについてのブラッグ・ピークを示す角度走査線図である

【図4】本発明の一媒体のM#を累積露光時間(総露光時間)の関数としてプロットした線図である。

【図5】本発明に基づき記録された多重ホログラムの角度ずれを示す線図である。

【図6】本発明の一媒体を介して結像されたデータ配列の強さプロファイルを示す説明図である。

【図7】本発明の一媒体を介して結像されたデータ配列の強さ計測値のヒストグラム（分布図）である。

【図8】本発明の一媒体内に記憶されたホログラムのブラッグ角のずれを温度を変えて計測した値の線図である。

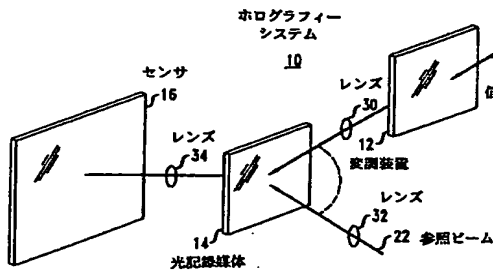
【図9】（A）及び（B）からなり、（A）は本発明のホログラムのブラッグ角のずれに関して図8と同じデータを、異なる尺度で表した線図であり、（B）は種々のサンプル温度に対するブラッグ角のずれを従来の光ポリ

マー媒体に関して（A）と同じ尺度で示す線図である。

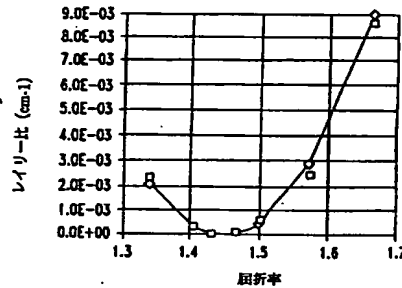
【符号の説明】

- 10 ホログラフィーシステム
- 12 変調装置
- 14 光記録媒体
- 16 センサ
- 20 信号ビーム
- 22 参照ビーム
- 30、32、34 レンズ

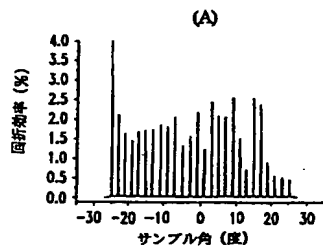
【図1】



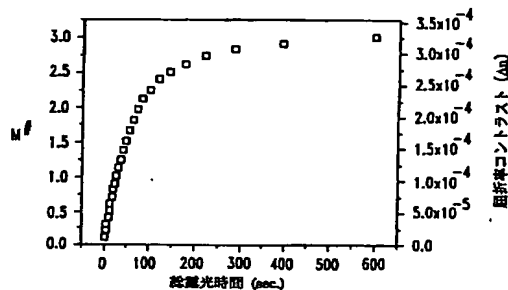
【図2】



【図3】

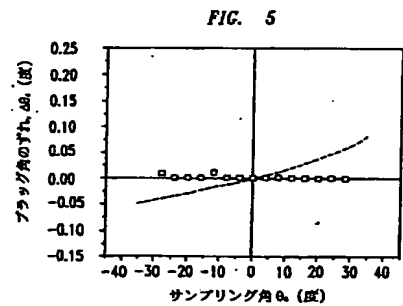


【図4】

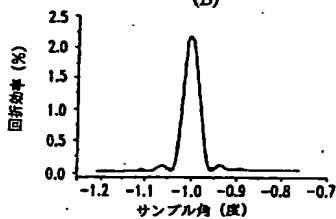


M#: 多量ホログラムの回折効率の平方根の和

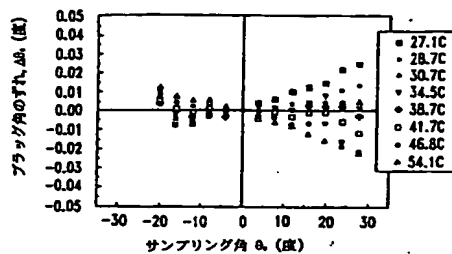
【図5】



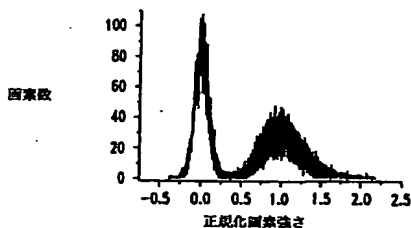
(B)



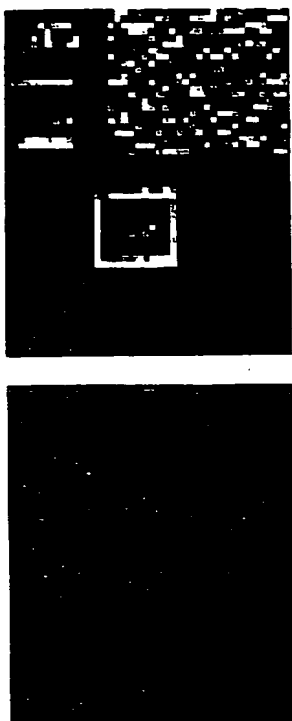
【図8】



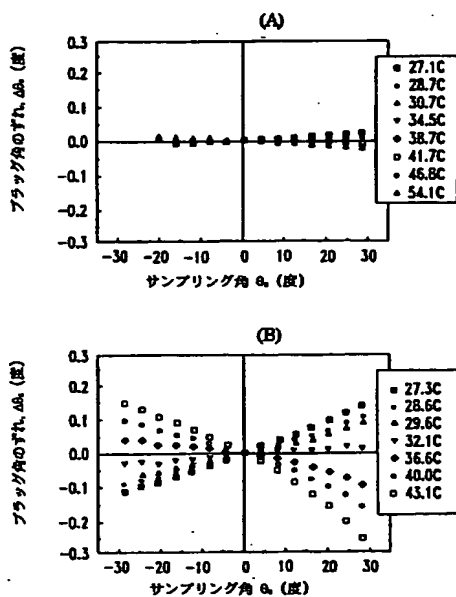
【図7】



【図6】



【図9】



## フロントページの続き

(71)出願人 596077259

600 Mountain Avenue,  
Murray Hill, New Je  
rsey 07974-0636 U. S. A.(72)発明者 エドウィン アーサー チャンドロス  
アメリカ合衆国、07974 ニュージャージ  
ー、マーレイ ヒル、ハンタードン ブー  
ルバード 14(72)発明者 リサ ダール  
アメリカ合衆国、07974 ニュージャージ  
ー、ニュープロビデンス、スプリングフィ  
ールド アベニュー 1200 アパートメン  
ト 1シー(72)発明者 メリー エレン ガルビンードノガー  
アメリカ合衆国、08560 ニュージャージ  
ー、チツスビル、ルビン レイン 8(72)発明者 アレクサンダー ロウ ハリス  
アメリカ合衆国、07040 ニュージャージ  
ー、メープルウッド、ケジントン テラス  
21(72)発明者 サンジェイ パテル  
アメリカ合衆国、07974 ニュージャージ  
ー、ニュープロビデンス、ホルムズ オー  
バル サウス 24(72)発明者 マーシャ リー シリング  
アメリカ合衆国、07920 ニュージャージ  
ー、バスキング リッジ、キンナン ウェ  
イ 54(72)発明者 メリンダ ラモント シュノーズ  
アメリカ合衆国、08879 ニュージャージ  
ー、サウス アンボーイ、ヘンリー スト  
リート 312(72)発明者 ビエール ウィルチス  
アメリカ合衆国、07946 ニュージャージ  
ー、ミリントン、ディーア ラン 26